

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

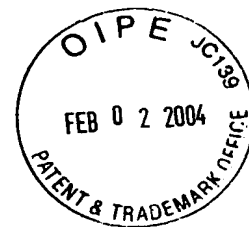
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Martin DIETERLE, et al.

GAU: 1754

SERIAL NO: 10/667,786

EXAMINER:

FILED: September 23, 2003

FOR: HETEROGENEOUSLY CATALYZED GAS-PHASE PARTIAL OXIDATION OF ACROLEIN TO ACRYLIC ACID

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

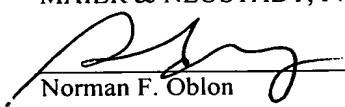
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	102 61 186.6	December 20, 2002
GERMANY	102 45 585.6	September 27, 2002
GERMANY	102 46 119.8	October 1, 2002
GERMANY	102 48 584.4	October 17, 2002
GERMANY	102 54 278.3	November 20, 2002
GERMANY	102 54 279.1	November 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin
Registration No. 48,082



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 61 186.6

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasen-
partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

IPC: C 07 C, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 29. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Patentansprüche

1. Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartial-oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einer katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo und V, wenigstens eines der Elemente Te und Sb sowie wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Nb, Ta, W und Ti enthält und deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aber Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,

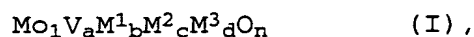
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt,

dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Multimetalloxidmasse eine solche der allgemeinen Stöchiometrie (I)



mit

M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

14

2

M³ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

- 5 a = 0,01 bis 1,
b = > 0 bis 1,
c = > 0 bis 1,
10 d = > 0 bis 0,5 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,67 \leq R \leq 0,75$.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,69 \leq R \leq 0,75$.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,71 \leq R \leq 0,74$.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $R = 0,72$.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche der katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse (I) 11 bis 40 m²/g beträgt.
30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse (I) noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer Scheitelpunktlage bei den nachfolgenden Beugungswinkeln 2Θ aufweist:
35
- 40 $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o), und
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Multimetall-
45 oxidmasse (I) noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer

3

Scheitelpunktlage bei den nachfolgenden Beugungswinkeln-2 \ominus aufweist:

- 5 $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m), und
 $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n).
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Intensität der Beugungsreflexe h, i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:
- 10
- 15 h = 100,
 i = 5 bis 95,
 l = 1 bis 30,
 m = 1 bis 40,
 o = 1 bis 30,
 p = 1 bis 30, und
 q = 5 bis 60.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass a = 0,05 bis 0,6.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass b = 0,01 bis 1.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass c = 0,01 bis 1.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass d = 0,0005 bis 0,5.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- 35 a = 0,1 bis 0,6;
 b = 0,1 bis 0,5;
 c = 0,1 bis 0,5 und
 d = 0,001 bis 0,5.
- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass M² zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
- 45

4

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass M^2 ausschließlich Nb ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass M^3 wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass $M^1 = \text{Te}$, $M^2 = \text{Nb}$ und $M^3 =$ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.
21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Multimetalloxidmasse (I) in einer Gesamtmultimetalloxidmasse enthalten ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Multimetalloxidmasse (I) in der Gesamtmultimetalloxidmasse in mit wenigstens einem feinteiligen Material aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form vorliegt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmultimetalloxidmasse zu ≥ 80 Gew.-% Multimetalloxidmasse (I) enthält und das Röntgendiffraktogramm der Gesamtmultimetalloxidmasse einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweist.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass für das Röntgendiffraktogramm der Gesamtmultimetalloxidmasse $R \geq 0,65$ und $\leq 0,90$ erfüllt ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation des Acroleins im Beisein von Propan und/oder Propen erfolgt.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt wird.

5

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Multimetalloxidmasse (I) Bestandteil eines Schalenkatalysators ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einer katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse, die die Elemente
10 Mo und V, wenigstens eines der Elemente Te und Sb sowie wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Nb, Ta, W und Ti enthält und deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aber Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ)
15 $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
20
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

25

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- 30 - die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form eines Alkylesters zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.
35

Seine Herstellung durch heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 714700 o. EP-A 700893, sowie die in
40 diesen Schriften zitierte Literatur) und insbesondere als zweite Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation ausgehend von Propen von Bedeutung.

45 Das in der Präambel gewürdigte Verfahren ist aus der DE-A 10119933 und aus der DE-A 10118814 bekannt. In diesen beiden Schriften wird das Röntgendiffraktogramm gemäß der Präambel die-

2

ser Schrift einer Phase zugeordnet, die sowohl in den beiden Schriften als auch in dieser Schrift als i-Phase bezeichnet wird. Ähnliche Verfahren sind aus der EP-A 1090684, aus der JP-A 11/343261, aus der JP-A 11/343262 und aus der EP-A 938463

5 bekannt.

Nachteilig an den Verfahren des Standes der Technik ist, daß die Selektivität der Acrylsäurebildung nicht voll zu befriedigen vermag.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ausgehend von Acrolein ein verbessertes Verfahren der Acrylsäureherstellung zur Verfügung zu stellen, das u.a. eine erhöhte Selektivität der Acrylsäurebildung aufweist. Dabei war aus der

15 EP-A 1192987 bekannt, dass bei Verwendung von

Multimetalloxidmassen gemäß der Präambel dieser Schrift als Aktivmassen für die einstufige Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propan oder von Propan und Propen eine Verfahrensverbesserung dadurch erzielt

20 werden kann, dass man die Multimetalloxidmassen mit wenigstens einem Element aus der Gruppe umfassend Ni, Pd, Cu, Ag und Au dotiert.

In ähnlicher Weise wurde als Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe
25 ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einer katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo und V, wenigstens eines der Elemente Te und Sb sowie wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Nb, Ta, W und Ti enthält und deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aber Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

35 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,

- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k
40 des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

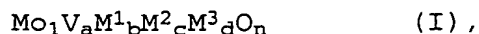
$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

45 definierte Intensitätsverhältnis ist, und

3

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt, gefunden,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive
5 Multimetalloxidmasse eine solche der allgemeinen Stöchiometrie I



mit

10

M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

15

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

20

M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

a = 0,01 bis 1

b = > 0 bis 1,

25 c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 0,5 und

30 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

ist.

Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen
35 Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende
40 (0,6 mm), Meßintervall (2 Θ): 0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr; die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte
45 Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite.

4

Erfindungsgemäß bevorzugt gilt $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt gilt $R = 0,69$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,71$ bis $0,74$, bzw. $R = 0,72$.

- 5 Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

- 10 $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) und
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).

- Erfindungsgemäß günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2Θ) = $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q) liegt.
- 15

- Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n) (Scheitelpunktlagen).
- 20

- Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:
- 25

- i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
l: 1 bis 30;
m: 1 bis 40;
30 o: 1 bis 30;
p: 1 bis 30 und
q: 5 bis 60.

- Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel $\leq 1^\circ$.
- 35

- Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) beträgt vielfach 1 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$, oft 11 bzw. 12 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$ und häufig 15 bzw. 20 bis $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (bestimmt nach der BET-Methode, Stickstoff).
- 40

- Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetall-oxidmassen (I), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die ande-
- 45

5

ren stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I), 0,05 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder 0,5.

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt 0,01 bis 1, und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4.

- 10 Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I) 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4. Ein erfindungsgemäß ganz
15 besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I), mit allen anderen Vorzugsbereichen in dieser Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

- Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient d der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen
25 stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetalloxidmassen (I), 0,0005 bzw. 0,0005 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5, häufig 0,002 bis 0,3 und oft 0,005 bzw. 0,01 bis 0,1.

- Besonders günstig sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

- 35 a = 0,05 bis 0,6;
b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5); und
d = 0,0005 bis 0,5 (bzw. 0,001 bis 0,3).

- Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

- 45 a = 0,1 bis 0,6;
b = 0,1 bis 0,5;
c = 0,1 bis 0,5; und
d = 0,001 bis 0,5, bzw. 0,002 bis 0,3, bzw. 0,005 bis 0,1.

M¹ ist bevorzugt Te.

Alles Vorgenannte gilt vor allem dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M², dann, wenn M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn M¹ = Te, M² = Nb und M³ = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

Das Prinzip eines gezielten Verfahrens zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) offenbart z.B. die WO 0206199 und die in dieser Schrift zitierten Literaturzitate. Danach wird in an sich bekannter Weise zunächst eine Multimetalloxidmasse erzeugt, die die Stöchiometrie (I) aufweist, aber ein in der Regel innig verwachsenes Mischkristallsystem aus i-Phase und anderen Phasen (z.B. k-Phase) ist. Die k-Phase ist gemäß den Schriften DE-A 10119933 und DE-A 10118814, z.B. dadurch charakterisiert, daß ihr Röntgendiffraktogramm bei den 2 Θ -Scheitelpunkt-Lagen $22,1 \pm 0,3^\circ$, $28,2 \pm 0,3^\circ$, $36,2 \pm 0,3^\circ$, $45,2 \pm 0,3^\circ$ und $50,0 \pm 0,3^\circ$ intensitätsstärkste Beugungsreflexe aufweist. Aus diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase dadurch isoliert werden, daß man die anderen Phasen, z.B. die k-Phase, mit geeigneten Flüssigkeiten herauswäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z.B. organische Säuren und wäßrige Lösungen organischer Säuren (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganische Säuren (z.B. Salpetersäure), wässrige Lösungen anorganischer Säuren (z.B. wässrige Tellursäure oder wässrige Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von i-Pha-

se-Multimetallloxidmassen. Ebenso eignet sich das Waschverfahren der EP-A 1254707.

- Mischkristallssysteme aus i- und k-Phase werden in der Regel nach
- 5 den im Stand der Technik beschriebenen Herstellverfahren erhalten (vgl. z.B. DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784, EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986, EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988). Nach diesen Verfah-
- 10 ren wird von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallloxidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter
- 15 oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung jedoch unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem
- 20 Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck erfolgen.
- 25 Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Vorzugsweise fließt sie. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.
- 30 Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C (= Vorzersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis
- 35 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Gra-
- 40 phit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener oder in nasser Form erfolgen.

8

Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermischen Behandlung) unterworfen.

5

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung komplexbildender Mittel; vgl. z.B. DE-A 10145958) und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen

- 10 einander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen
- 15 Mischung (insbesondere im Fall einer wäßrigen Lösung; vgl. z.B. JP-A 7-315842) und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es
- 20 sich bei der sprühzutrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder Suspension handelt. Es kann aber auch durch Eindampfen im Vakuum, durch Gefriertrocknung, oder durch konventionelles Eindampfen getrocknet werden.

- 25 Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise von i-/k-Phase-Michkristall-Multimetalloxidmassen alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche
- 30 Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. D.h., insbesondere kommen alle in den Schriften EP-A 1254707, EP-A 1254709 und EP-A 1192987 genannten Ausgangsverbindungen in Betracht.

35

Geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

- 40 Geeignete Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen
- 45 auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

9

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie TeCl_2 , aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H_6TeO_6 .

- 5 Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie SbCl_3 , Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie HSb(OH)_6 , aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat ($\text{SbO})_2\text{SO}_4$ sowie Antimonacetat.
- 10 Geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie NbOCl_3 , Niobhalogenide wie NbCl_5 , aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809
- 15 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

- Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Pb, Ni, Cu, Co, Bi und Pd) kommen als geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate,
- 20 Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.
- 25 Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.
- 30 Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gege-
- 35 benenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

- Die wie beschrieben erhältlichen i-/k-Phase-Mischkristall-Multimetalloxidmassen (reine i-Phase Multimetalloxide werden nach der
- 40 beschriebenen Verfahrensweise allenfalls zufällig erhalten) können dann wie beschrieben durch geeignetes Waschen (bei dem sich die Stöchiometrie in der Regel nur unwesentlich ändert) in erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxide (I) überführt werden. Bevorzugt wird nach der Waschung nochmals calciniert, wie
- 45 es die EP-A 1254709 beschreibt. Die Calcinationsbedingungen sind

10

dabei in der Regel dieselben, die auch für die Herstellung der zu waschenden Multimetalloxidmasse empfohlen wurden.

Ein erhöhter Anteil an i-Phase (und in günstigen Fällen im wesentlichen reine i-Phase) stellt sich bei der Herstellung von Vorläufermultimetalloxiden (die durch beschriebenes Waschen in erfindungsgemäße Multimetalloxide (I) überführt werden können), dann ein, wenn ihre Herstellung auf hydrothermale Weg erfolgt, wie es z.B. die DE-A 10029338, die DE-A 10254278 und die JP-A 2000-143244 beschreiben. Auch in diesem Fall kann der EP-A 1254709 folgend recalciniert werden.

Die Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) kann aber auch dadurch erfolgen, dass man zunächst eine Multimetalloxidmasse I' erzeugt, die sich von einer Multimetalloxidmasse (I) nur dadurch unterscheidet, dass $d = 0$ ist.

Eine solche, bevorzugt feinteilige, Multimetalloxidmasse I' kann dann mit Lösungen (z.B. wässrigen) von Elementen M^3 getränkt (z.B. durch Besprühen), nachfolgend getrocknet (bevorzugt bei Temperaturen $\leq 100^\circ\text{C}$) und anschließend wie für die Vorläufermultimetalloxide bereits beschrieben, calciniert (bevorzugt im Inertgasstrom) werden (bevorzugt wird hier auf eine Verzerterung an Luft verzichtet) werden. Die Verwendung von wässrigen Nitrat- und/oder Halogenidlösungen von Elementen M^3 und/oder die Verwendung von wässrigen Lösungen in denen die Elemente M^3 mit organischen Verbindungen (z.B. Acetate oder Acetylacetone) komplexiert vorliegen ist für diese Herstellvariante besonders vorteilhaft.

Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxide (I) können als solche [z.B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

Die Formung zu Formkörpern kann z.B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird. Es kann auch in Entsprechung zur DE-A 4442346 vorgegangen werden.

Die für die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Multimetalloxidmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der erfin-

11

dungsgemäßen partiellen katalytischen Gasphasenoxidation, die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

- 5 Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit (bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkaligehalt sowie bevorzugt von der Fa. Ceramtec in DE), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkon-
10 dioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

- Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte
15 Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

- Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Ob-
20 erflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

- Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen $\leq 1 \text{ Vol.-%}$).
25

- Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis
30 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .

- Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper
35 angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 5 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke
40 darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerring-
45 geometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

12

Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise z.B. so erfolgen, dass man erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc.. Nach erfolgter Beschichtung kann nochmals unter den bereits genannten Bedingungen calciniert werden (bevorzugt wieder unter Inertgas, z.B. gewaschenes Multimetalloxid (I)).

Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 μm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 μm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 μm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längstausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

D (μm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D (μm)	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

Dabei sind:

D = Durchmesser des Kornes,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $\geq D$ ist;
und

y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $< D$ ist.

13

- Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie des in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden
- 5 in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B.
- 10 kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller
- 15 rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine
- 20 Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylindrischen oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.
- 25 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse
- 30 aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.
- 35 Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N_2 oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grund-
- 40 schicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

- Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz aus-
- 45 gedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als sol-

14

che visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der

5 DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten

10 Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor er-
15 folgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

20 Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden:

Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische

25 Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid.

Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt.

30 Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen

35 Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

40 Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlenen aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.

45 Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und

15

Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden (es können auch Trägerkörper mit einer Vorläuferlösung getränkt, nachfolgend getrocknet und anschließend calciniert werden). Abschließend können, falls erforderlich, die von der i-Phase verschiedenen Phasen ausgewaschen werden. Nachfolgend kann nochmals in der beschriebenen Weise calciniert werden.

Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten erfindungsgemäß zu verwendenden aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidmasse (I), als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetalloxidmasse (I) erfolgen (falls erforderlich kann das Auswaschen der von der i-Phase verschiedenen Phasen abschließend erfolgen, gegebenenfalls einschließlich einer Recalcinierung).

Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von

16

7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die
5 Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

- Erfindungsgemäß wesentlich ist, wie bereits gesagt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) ein
10 Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K_α-Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen, wobei
- 15 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k
20 des Beugungsreflexes k die Bezeichnung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

- 25 definierte Intensitätsverhältnis ist, und
- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.
- 30 Gleichzeitig soll das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweisen.

Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift, wie bereits ge-
35 sagt, auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

- D.h., bezeichnet A^1 den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B^1 in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2Θ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsache
40 das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A^1 und B^2 in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A^1 und bezeichnet C^1 den Punkt, an
45 dem eine vom Scheitelpunkt A^1 senkrecht zur 2Θ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B^1 und B^2 verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts

17

- A^1C^1 , der sich vom Scheitelpunkt A^1 zum Punkt C^1 erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der $2\ominus$ Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.
- 10 Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H^1 und H^2 ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A^1C^1 eine Parallele zur $2\ominus$ -Achse zieht, wobei H^1 , H^2 den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie
- 15 vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A^1 meinen.

Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der

- 20 DE-A 10046672.

- Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetallloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid,
- 25 Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

- Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z.B. 6 (Verdünner): 1 (Aktivmasse) und 3
- 30 (Verdünner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination, in der Regel sogar vor der Trocknung erfolgen. Normalerweise erfolgt sie vor der Formgebung.

- 35 Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

40

- Im übrigen kann man das erfindungsgemäße Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure so durchführen, wie es in der EP-A 714700 oder in der EP-A 700893, sowie der in diesen Schriften zitierten Literatur
- 45 beschrieben ist. D.h., normalerweise wird man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthal-

18

tendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2 : C_3H_4O \geq 1$ enthält, bei erhöhter Temperatur so über oder durch ein Katalysatorbett (in der Regel ein Festbett), dessen Aktivmasse
5 eine Multimetalloxidmasse (I) ist, führen, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung ≥ 90 mol-% betragen.

In zweckmäßiger Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren als
10 zweite Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation ausgehend von Propen angewandt. Dabei wird als Reaktionsgasausgangsgemisch normalerweise das Produktgasgemisch der ersten Oxidationsstufe, gegebenenfalls durch eine Quelle von molekularem Sauerstoff er-
15 gänzt, verwendet.

Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B. ≥ 90 Vol.-% O_2 ,
20 ≤ 10 Vol.-% N_2) in Betracht.

Das molare Verhältnis von O_2 : Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch wird beim erfindungsgemäßen Verfahren, wie bereits erwähnt, bevorzugt ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses
25 Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O_2 : Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1 bis 1,5.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb
30 von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

35 Der Acroleinanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann beim erfindungsgemäßen Verfahren z.B. bei Werten von 3 bis 15 Vol.-%, häufig bei 4 bis 10 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

40 Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (N_1) von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 8) ausführen.

45 Die Reaktionstemperatur wird für das erfindungsgemäße Verfahren in typischer Weise 220 bis 300°C, häufig 230 bis 280°C betragen.

19

Die Belastung eines Katalysatorfestbetts kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ≥ 100 Nl Acrolein/l Kat. · h, meist jedoch ≤ 300 Nl Acrolein/l Kat. · h betragen.

- 5 Als inerte Verdünnungsgase wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt solche verwenden, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 2 mol-% umsetzen.
- 10 Erfindungsgemäß geeignete inerte Verdünnungsgase sind insbesondere CO₂, CO, N₂, Edelgase und Wasserdampf.

Günstig ist es, das erfindungsgemäße Verfahren im Beisein von Propan und/oder Propen durchzuführen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch deren Partialoxidation zu Acrylsäure zu katalysieren vermag.

- Selbstredend kann das erfindungsgemäße Verfahren auch als ein Hochlastverfahren in mehr als einer Reaktionszone durchgeführt werden, wie es z.B. die DE-A 19910508, die DE-A 19948248 und die DE-A 19927624 beschreiben.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird u.a. dann im Beisein von Propan und/oder Propen durchgeführt werden, wenn es die dritte Reaktionsstufe einer dreistufigen Herstellung von Acrylsäure aus Propan ist, wie es z.B. die EP-A 938463, die DE-A 19837518, die DE-A 19837518, die DE-A 19837517, die DE-A 19837520, die DE-A 10246119 und die DE-A 10245585 sowie die in diesen Schriften zitierte Literatur beschreiben.

- 30 Außerdem ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren günstig, die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches in Analogie zur Lehre der DE-A 10122027 während der Durchführung des Verfahrens wenigstens einmal so zu ändern, daß der im Reaktionsgasausgangsgemisch, bezogen auf die im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltene molare Menge an Acrolein, vor der Änderung enthaltene Anteil des Verdünnungsgases Wasserdampf nach der Änderung ein geringerer ist.

- 40 Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Acrolein Nebenkomponten wie Propen, Propan, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.
- 45

20

Dies kann wie in der DE-A 10122027 durchgeführt werden. Das im Rahmen dieser Abtrennung verbleibende Restgas kann als Kreisgas (Rückführung in der Regel in eine Propen und/oder Propanoxidation) weiterverwendet oder seiner Verbrennung zugeführt und z.B.

- 5 zur Herstellung von Wasserdampf und/oder zur Energiegewinnung eingesetzt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren deaktivierte Multimetalloxidationsmassen (I) können durch Überleiten von molekularen Sauerstoff und/oder Wasserdampf enthaltenden Gasen unter den Temperatur- und Druckbedingungen der die Deaktivierung verursachenden Reaktion reaktiviert werden. Ein solches Gas kann z.B. Luft, ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf, aber auch Magerluft (an molekularem Sauerstoff entreicherte Luft) oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Magerluft sein. Auch kann ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserdampf verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt des Regeneriergases kann demnach ≥ 0 bis 20 mol-% betragen. Häufig wird er 2 bis 10 mol-%, manchmal 2 bis 15 mol-% betragen.

- 20 Im übrigen können für das erfindungsgemäße Verfahren auch die Bedingungen der EP-A 1090684, der JP-A 11/343262 und der JP-A 11/343261 angewendet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) können aber auch in andere Multimetalloxidmassen integriert für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden (z.B. jene, die in der DE-A 19910508 als Multimetalloxidaktivmassen für die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure empfohlen werden; z.B. ihre feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämme (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren. Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert. Als Calcinationstemperatur wird normalerweise eine derjenigen angewendet, die zur Herstellung der ineinander zu integrierenden Multimetalloxidmassen angewendet worden ist. Üblicherweise wird die tiefstliegende Calcinationstemperatur angewendet. In günstigen Fällen kann auch auf eine Calcination nach dem Vermengen verzichtet werden.

- 40 Die dabei resultierenden Multimetalloxidmassen (nachfolgend Gesamtmassen genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I).

21

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmassen bei $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage. Enthält die Gesamtmenge bei $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ eine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-% beträgt. Solche Gesamtmassen können auch Multimetall-oxide der Stöchiometrie (I) in k-Phasen-Struktur enthalten und sind z.B. dadurch erhältlich, daß bei der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) nicht quantitativ ausgewaschen wird. Bevorzugt beträgt R für die Gesamtmassen $\geq 0,65$ und $\leq 0,90$.

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmassen in zweckmäßiger Weise wie für die Multimetalloxidmassen (I) beschrieben.

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) basiert auf ihrer hervorragenden Zielproduktselektivität. Es überrascht, dass die Promotoren M^3 in reiner i-Phase für das erfindungsgemäße Verfahren wirksam sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Rohrbündelreaktor mit Vorteil so durchgeführt, daß die volumenspezifische Aktivität der Katalysatorbeschickung in Richtung der Strömung des Reaktionsgasgemisches kontinuierlich und/oder sprunghaft zunimmt, wie es beispielsweise in der DE-A 10246119 im Ausführungsbeispiel an Hand einer vergleichbaren Aktivmasse praktiziert wird.

Abschließend sei festgehalten, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch so durchgeführt werden kann, daß man ein an molekularem Sauerstoff im wesentlichen freies Reaktionsgasausgangsgemisch bei erhöhter Temperatur über die Multimetalloxidmasse leitet, danach die verbrachte Multimetalloxidmasse mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas (z.B. Luft) reoxidiert, dann wieder an molekularem Sauerstoff im wesentlichen freies Reaktionsgasausgangsgemisch überleitet etc.. Vorzugsweise wird vorgenannte Verfahrensweise im Wirbelbett durchgeführt. In der Regel bedingt sie eine weitere Selektivitätsverbesserung.

22

Beispiele

A) Herstellung von Multimetalloxidmassen-Schalenkatalysatoren

- 5 Vergleichsbeispiel 1 (Herstellung eines Multimetalloxidkatalysators mit der Aktivmasse $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_x$, enthaltend i- und k-Phase)

- 87,61 g Ammoniummetavanadat (78,55 Gew.-% V_2O_5 , Fa. G.f.E. Nürnberg, DE) wurden bei 80°C in 3040 ml Wasser (Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Heizung) unter Rühren gelöst. Es entstand eine klare, gelbliche Lösung. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und dann unter Aufrechterhaltung der 60°C in der genannten Reihenfolge nacheinander 117,03 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Aldrich) und 400,00 g Ammoniumheptamolybdat (82,52 Gew.-% MoO_3 , Fa. Starck/Goslar) in die Lösung eingerührt. Die resultierende tiefrote Lösung wurde auf 30°C abgekühlt und dann unter Aufrechterhaltung der 30°C mit 25,60 g einer wäßrigen Lösung von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat (98 Gew.-%, Fa. Fluka) in 20 g Wasser (Lösung erfolgte bei 25°C) versetzt. Es wurde so eine Lösung A erhalten, die 30°C aufwies.

- In einem Becherglas wurden davon getrennt bei 60°C 112,67 g Ammoniumnioboxolat (20,8 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) in 500 ml Wasser unter Erhalt einer Lösung B gelöst. Lösung B wurde auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit der dieselbe Temperatur aufweisenden Lösung A vereinigt, wobei die Lösung B zur Lösung A gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte stetig über einen Zeitraum von 5 min.. Es entstand eine orangefarbene Suspension.

- 30 Diese Suspension wurde anschließend in einem Sprühtrockner der Fa. Niro (Sprühtrockner Niro A/S Atomizer, Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK) sprühgetrocknet. Die Vorlagetemperatur betrug 30°C. Die Gaseintrittstemperatur T_{ein} betrug 320°C, die Gasaustrittstemperatur T_{aus} betrug 110°C. Das resultierende Sprühpulver war ebenfalls orangefarben.

- 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter einem Luftstrom von 50 Nl/h innerhalb von 27,5 min. zunächst linear von 25°C auf 275°C aufgeheizt und diese Temperatur und der Luftstrom anschließend für 1 h aufrechterhalten. Unmittelbar daran anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden dann während 2 h aufrechterhalten. Abschließend wurde

23

unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes der gesamte Drehkugelofen auf 25°C abgekühlt.

Es wurde ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung

- 5 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_x$ (Einwaagestöchiometrie: $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_x$) erhalten. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 2 ($R = 0,26$). $\text{BET} = 8,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Das Aktivmassenpulver wurde anschließend in einer Retsch-Mühle

- 10 (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße $\leq 0,12 \text{ mm}$).

38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm (R_2

- 15 $= 45 \mu\text{m}$, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengesamtvolumen des Trägers $\leq 1 \text{ Vol.-%}$ bezogen auf das Trägergesamt-volumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale $= 30^\circ$) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser $= 1:3$) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

- 35 Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper unter Luft während 16 h bei 150°C im Muffelofen getrocknet. Es resultierte ein Schalenkatalysator VB1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

40 Beispiel 1

Wie das Vergleichsbeispiel 1. Das nach der Mahlung in der Retsch-Mühle resultierende Pulver wurde jedoch in 1000 ml einer

- 45 10 gew.-%igen wässrigen HNO_3 -Lösung für 7 h bei 70°C unter Rückfluß gerührt. Dar dabei verbliebene Feststoff wurde aus der resultierenden Aufschlämme abfiltriert und mit Wasser nitratfrei

24

gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen über Nacht unter Luft bei 110°C in einem Muffelofen getrocknet.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung

- 5 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,29}\text{Te}_{0,14}\text{Nb}_{0,13}\text{Ni}_{0,007}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 3 ($R = 0,71$). $\text{BET} = 20,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator

- 10 B1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 2

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat

- 15 Hexahydrat wurden jedoch 6,17 g Palladium-(II)-nitrat Dihydrat (98 %, Fa. Fluka) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung

- 20 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 4 ($R = 0,25$). $\text{BET} = 9,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

25 Beispiel 2

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 2 mit wässriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung

- 30 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{Pd}_{0,001}\text{O}_x$.

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 5 ($R = 0,73$).

- BET = $22,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 3

Wie Vergleichsbeispiel 1, der Ansatz wurde jedoch in seiner Menge

- 40 halbiert ausgeführt und anstelle von dann 3,40 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden 12,34 g Palladium-(II)-nitrat Dihydrat (98 %, Fa. Fluka) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung

- 45 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,11}\text{Pd}_{0,04}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 6 ($R = 0,35$). $\text{BET} = 9,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 auf-

25

gebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB3 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 3

5

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 3 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung

10 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,29}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{Pd}_{0,001}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 7 ($R = 0,74$). $\text{BET} = 17,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

15 Vergleichsbeispiel 4

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 3,41 g Cobalt-(II)-nitrat Hexahydrat (98 %, Fa. Riedel-de-Haen) verwendet.

20

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Co}_{0,005}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 8 ($R = 0,24$). $\text{BET} = 8,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 4

30 Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 4 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung

35 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,29}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{Co}_{0,004}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 9 ($R = 0,73$). $\text{BET} = 24,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

40 Vergleichsbeispiel 5

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,65 g Kupfer-(II)-nitrat Trihydrat (99 %, Fa. Acros Organics) verwendet.

45

26

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 10 ($R = 0,27$). $\text{BET} = 6,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 5 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB5 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 5

- 10 Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 5 mit wässriger Salpetersäure gewaschen.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{Cu}_{0,003}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm 15 zeigt Figur 11 ($R = 0,74$). $\text{BET} = 23,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B5 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

20 Vergleichsbeispiel 6

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,68 g Wismut-(III)-nitrat Pentahydrat (98,5 %, Fa. Merck) verwendet.

25

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,19}\text{Nb}_{0,11}\text{Bi}_{0,004}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 12 ($R = 0,18$). $\text{BET} = 9,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 30 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB6 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 6

- 35 Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 6 mit wässriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,15}\text{Nb}_{0,14}\text{Bi}_{0,005}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 13 ($R = 0,70$). $\text{BET} = 22,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher 40 Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B6 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Vergleichsbeispiel 7

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 3,84 g Blei-(II)-nitrat (Riedel-de-Haen, 5 99 %) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Te}_{0,18}\text{Nb}_{0,11}\text{Pb}_{0,004}$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 14 ($R = 0,30$). $\text{BET} = 2,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in 10 gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

Beispiel 7

15

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,28}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{Pb}_{0,001}\text{O}_x$.

20

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 15 ($R = 0,67$). $\text{BET} = 27,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

25

Vergleichsbeispiel 8

Wie Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass der Zusatz der 5,60 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat nicht vorgenommen 30 wurde. Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,16}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_x$ auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 16 ($R = 0,26$). $\text{BET} = 6,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte. 35

Vergleichsbeispiel 9

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,29}\text{Te}_{0,13}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_x$.

45

28

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 17 ($R = 0,68$).
BET = $26,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger
wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalen-
katalysator VB8 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

5

B) Testung der in A) hergestellten Multimetalloxidmassen-Scha-
lenkatalysatoren

Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus A)

- 10 wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser:
8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysator-
schüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der
Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatit-
kugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec)
15 und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohr-
reaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Au-
ßentemperatur des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten

- 20 Länge auf 350°C eingestellt.

Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangs-
gemisch der molaren Zusammensetzung

- | | | |
|----|-------------|-------------------------|
| 25 | 5,5 Vol.-% | Acrolein, |
| | 0,3 Vol.-% | Propen, |
| | 6,0 Vol.-% | molekularer Sauerstoff, |
| | 0,4 Vol.-% | CO, |
| | 0,8 Vol.-% | CO ₂ , |
| 30 | 9,0 Vol.-% | Wasser und |
| | 78,0 Vol.-% | molekularer Stickstoff |

- beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüt-
tung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttungsvo-
35 lumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug
2 bar absolut.

- Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der vor-
genannten Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres über
40 einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außentemperatur
so erhöht wurde, daß, bezogen auf einmaligen Reaktionsrohrdurch-
gang, in allen Fällen ein Umsatz des Acroleins (U_{ACR}) von etwa
98 mol-% resultierte.

- 45 Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten
Schalenkatalysator die für diesen Umsatz benötigte Außentempera-
tur T ($^\circ\text{C}$), sowie die dabei resultierende Selektivität der Acryl-

29

säurebildung (S_{ACS} (mol-%)). Zusätzlich zeigt die Tabelle das Intensitätsverhältnis R der auf dem Schalenkatalysator befindlichen Aktivmasse und die Zusammensetzung dieser Aktivmasse.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle

Beispiel	Zusammensetzung	R	T [°C]	U _{ACR} (mol-%)	S _{ACS} (mol-%)
VB1	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,22} Nb _{0,11} Ni _{0,01}	0,26	266	98,2	91,2
B1	Mo ₁ V _{0,29} Te _{0,14} Nb _{0,13} Ni _{0,007}	0,71	258	99,3	95,5
VB2	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,19} Nb _{0,11} Pd _{0,01}	0,25	269	98,1	90,6
B2	Mo ₁ V _{0,28} Te _{0,13} Nb _{0,13} Pd _{0,001}	0,73	251	99,2	95,1
VB3	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,22} Nb _{0,11} Pd _{0,04}	0,35	267	98	90,3
B3	Mo ₁ V _{0,29} Te _{0,13} Nb _{0,13} Pd _{0,001}	0,74	253	99,3	95,6
VB4	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,19} Nb _{0,11} Co _{0,005}	0,24	263	97,6	91
B4	Mo ₁ V _{0,29} Te _{0,13} Nb _{0,13} Co _{0,004}	0,73	259	99,3	95,1
VB5	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,19} Nb _{0,11} Cu _{0,01}	0,27	281	98,1	89,6
B5	Mo ₁ V _{0,28} Te _{0,13} Nb _{0,13} Cu _{0,003}	0,74	262	99,3	93,9
VB6	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,19} Nb _{0,11} Bi _{0,004}	0,18	283	98,2	88,5
B6	Mo ₁ V _{0,28} Te _{0,15} Nb _{0,14} Bi _{0,005}	0,70	261	99,3	94,6
VB7	Mo ₁ V _{0,34} Te _{0,18} Nb _{0,11} Pb _{0,004}	0,30	269	98,8	90,2
B7	Mo ₁ V _{0,28} Te _{0,13} Nb _{0,13} Pb _{0,001}	0,67	257	99,3	94,1
VB8	Mo ₁ V _{0,33} Te _{0,16} Nb _{0,11}	0,26	278	96	88
VB9	Mo ₁ V _{0,29} Te _{0,13} Nb _{0,13}	0,68	263	99,3	91,9

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation
von Acrolein zu Acrylsäure

5 Zusammenfassung

Ein Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartial-
oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einer Multimetalloxid-
masse von spezifischer Struktur, die die Elemente Mo und V, we-
10 nigstens eines der Elemente Te und Sb sowie wenigstens eines der
Elemente aus der Gruppe Nb, Ta, W und Ti enthält und mit Promoto-
relementen dotiert ist.

15

20

25

30

35

40

45

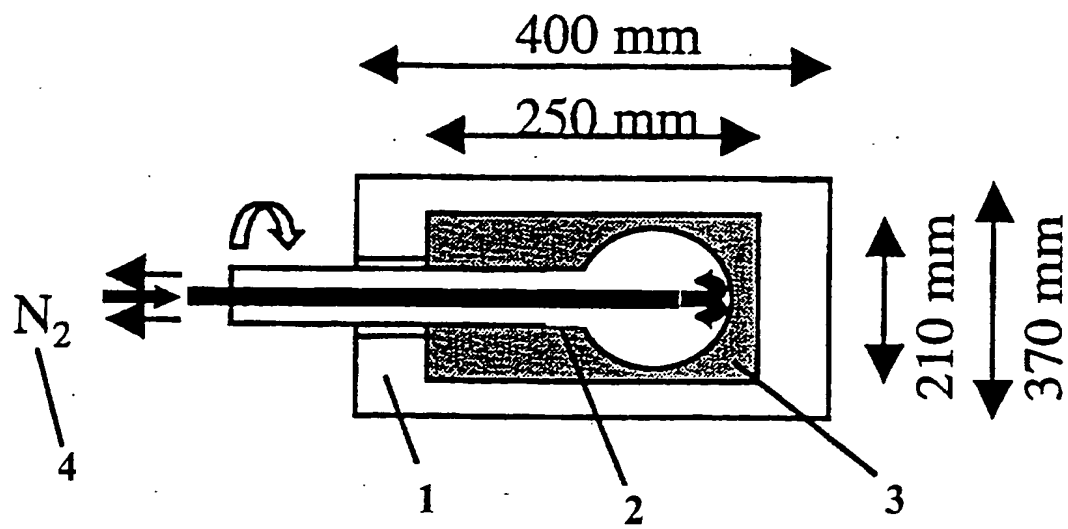


Fig. 1

Fig. 2

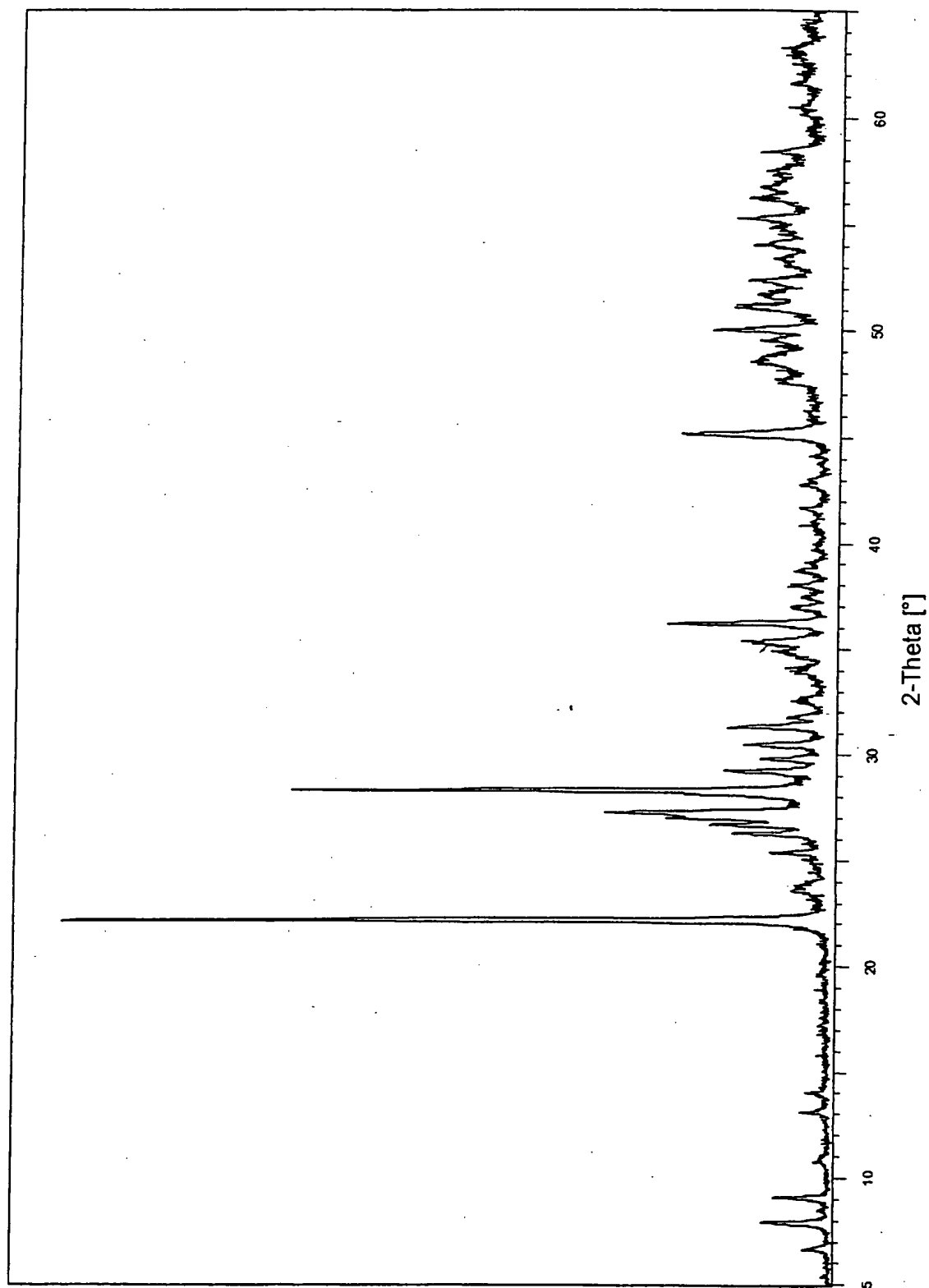


Fig. 3

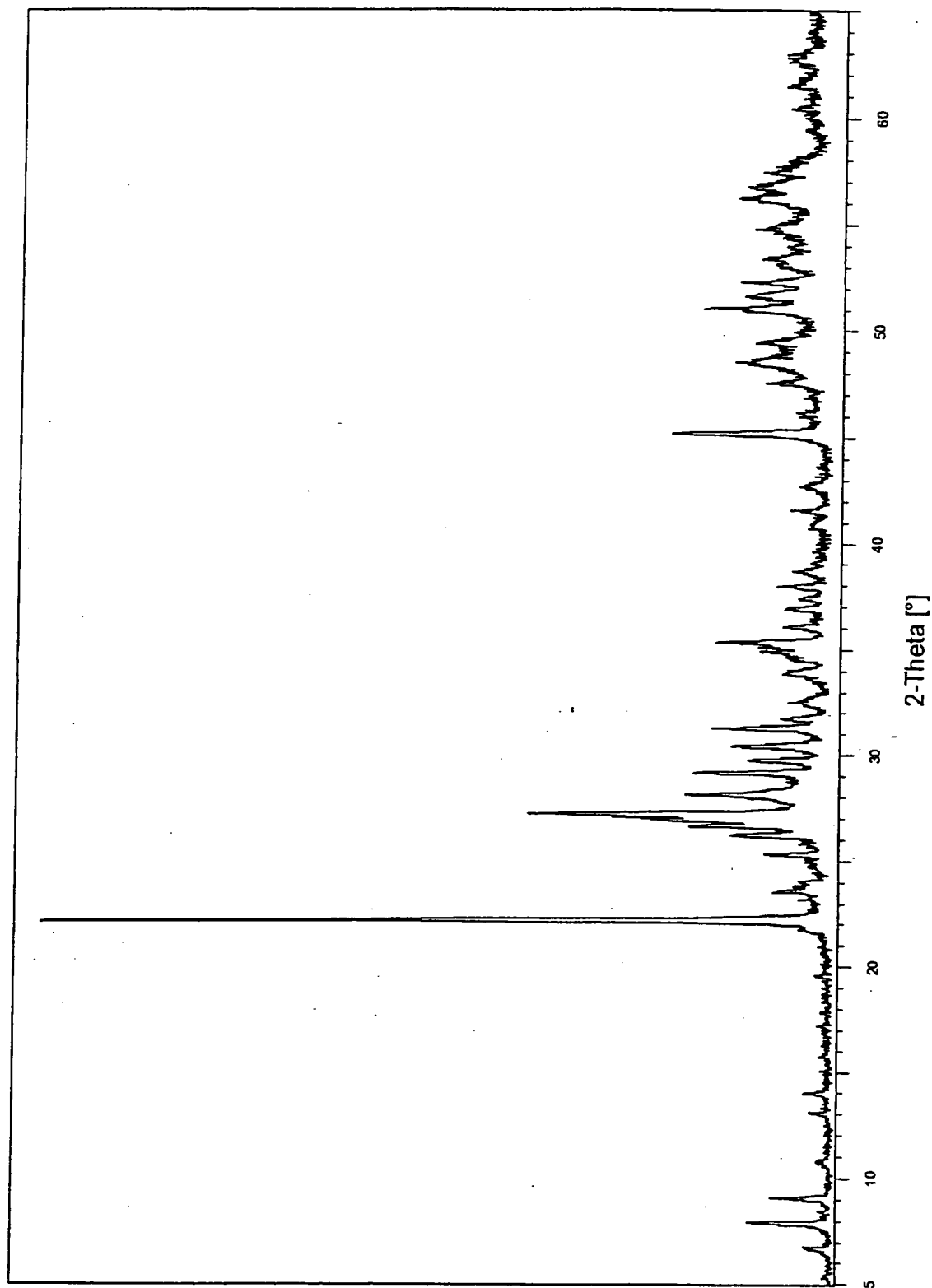


Fig. 4

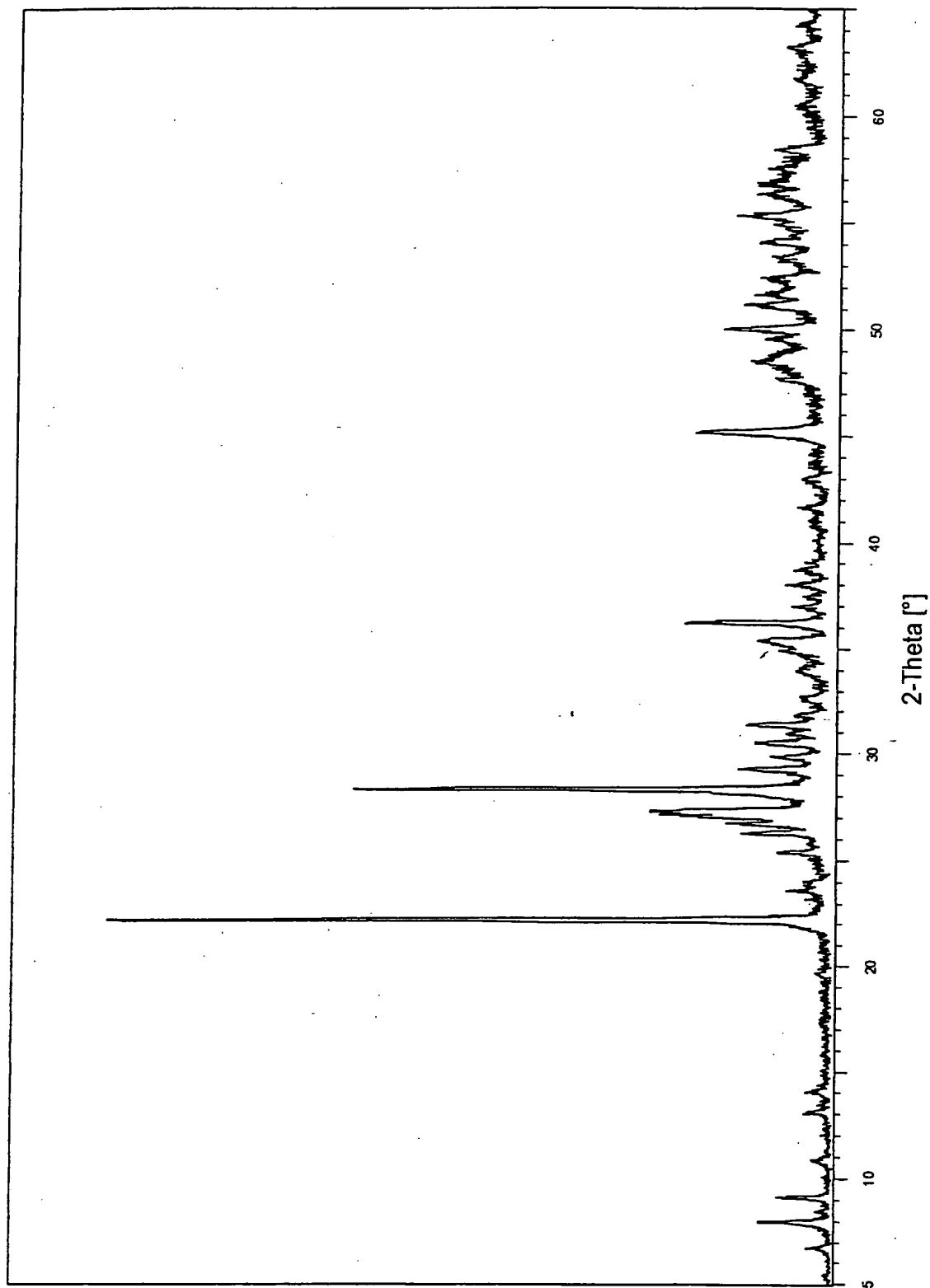


Fig. 5

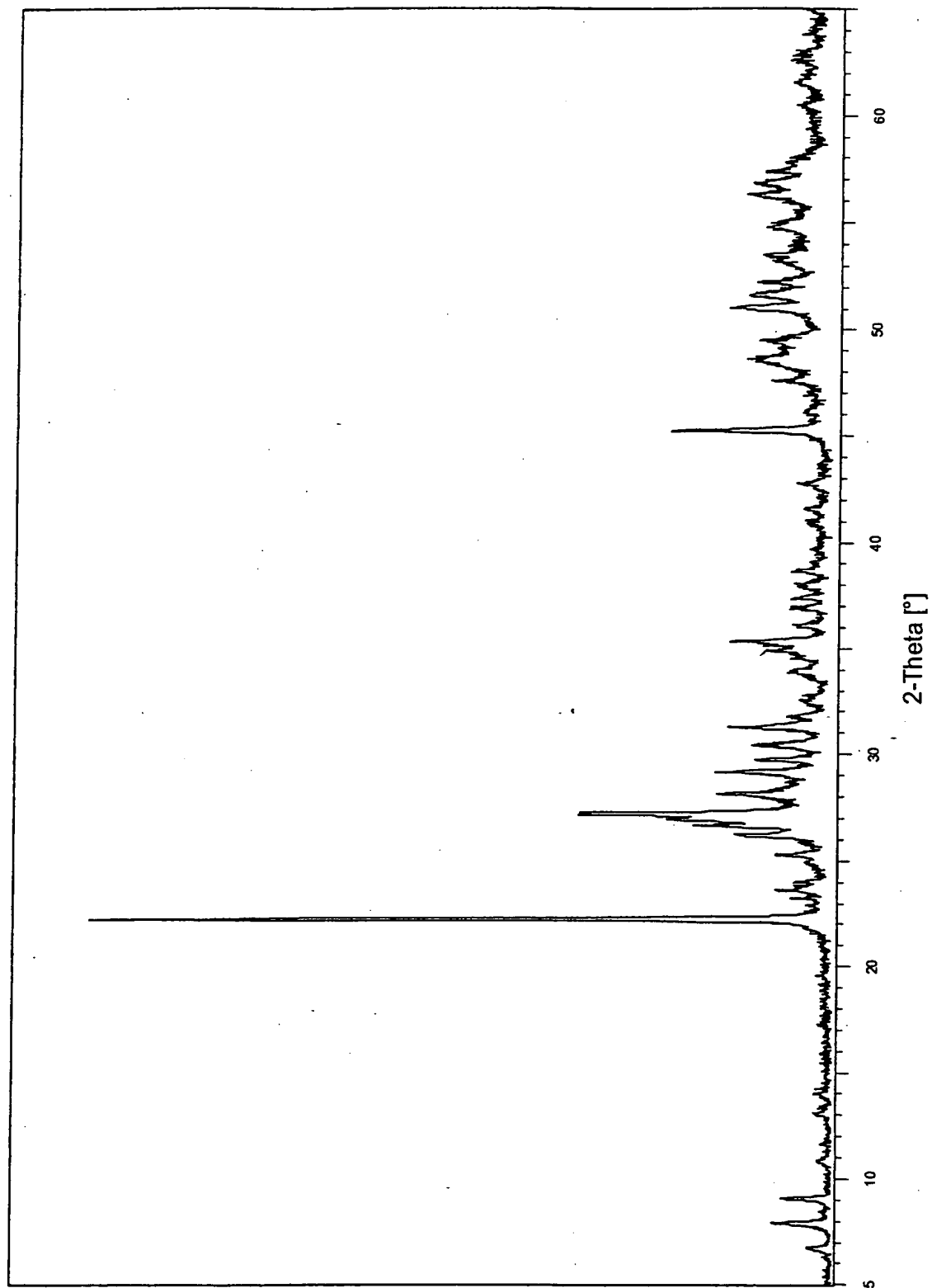


Fig. 6

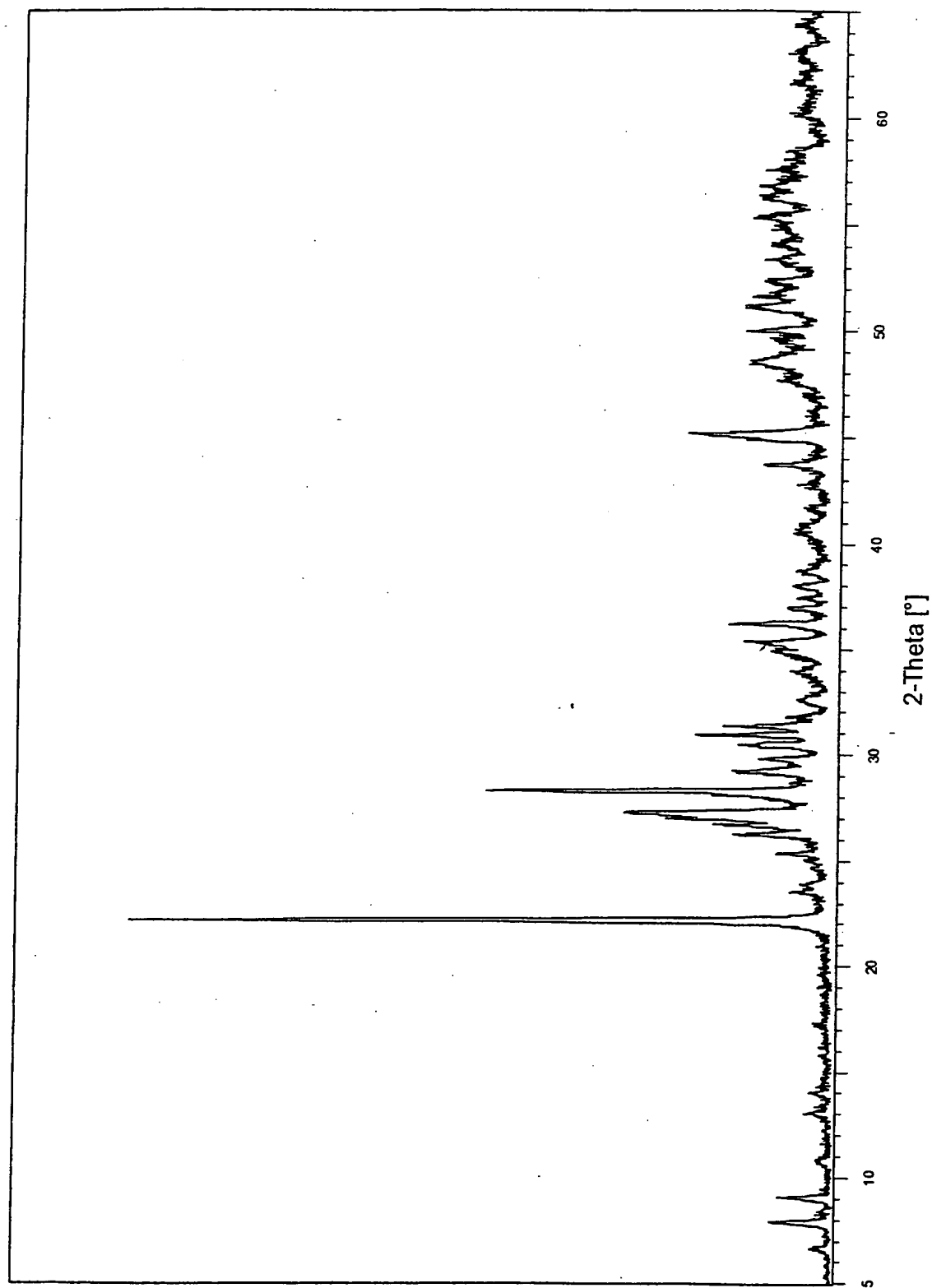


Fig. 7

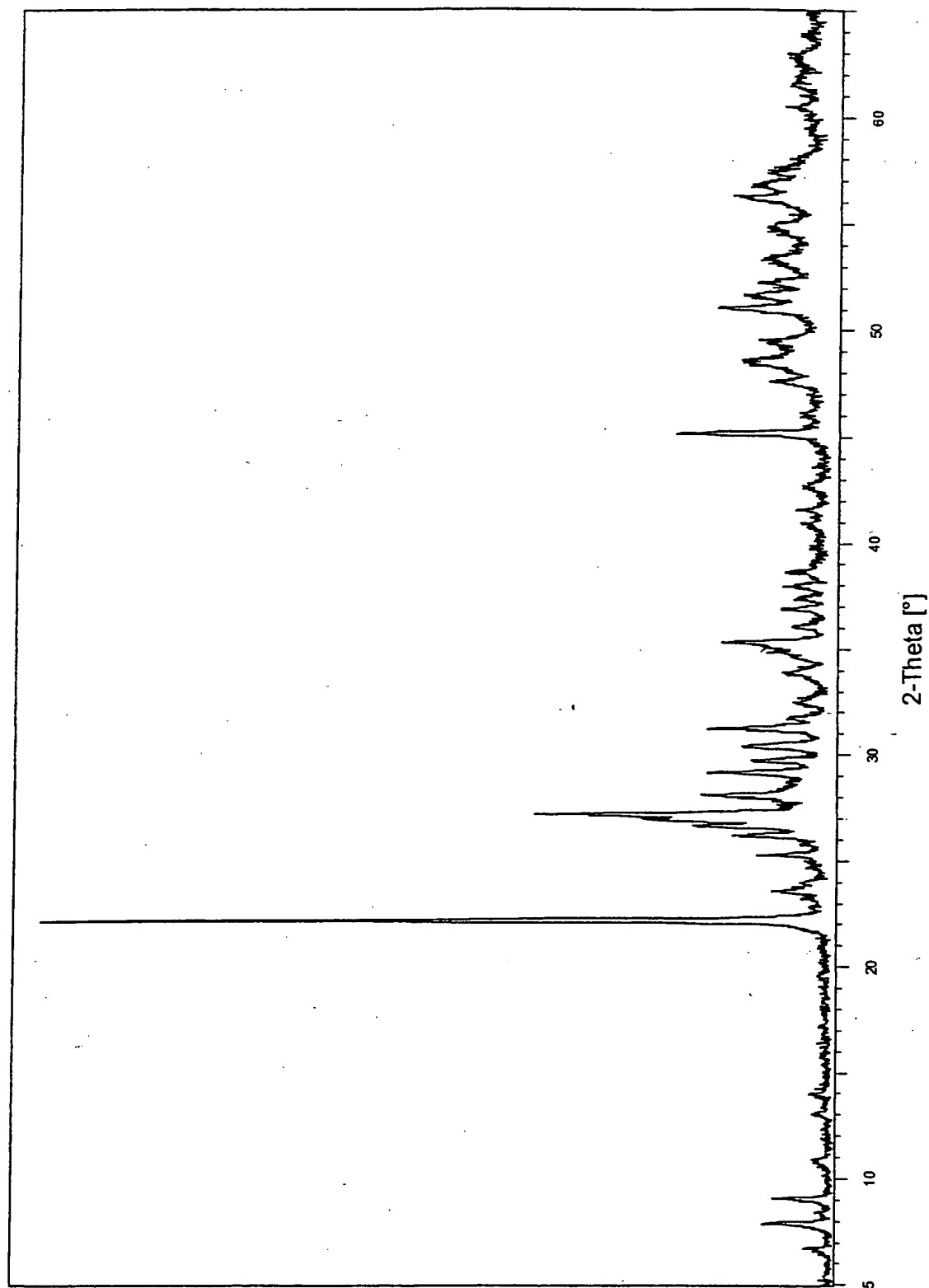


Fig. 8

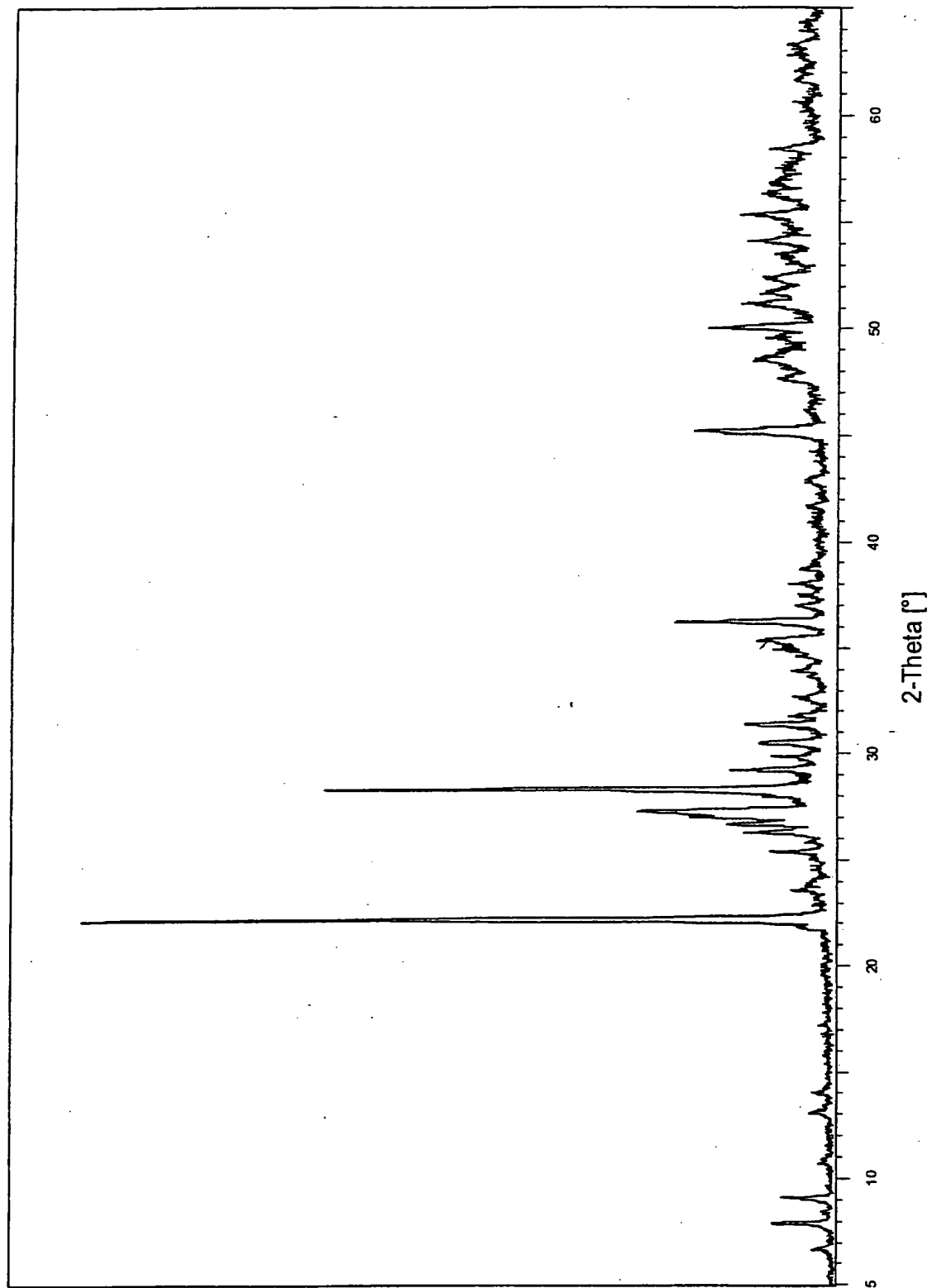


Fig. 9

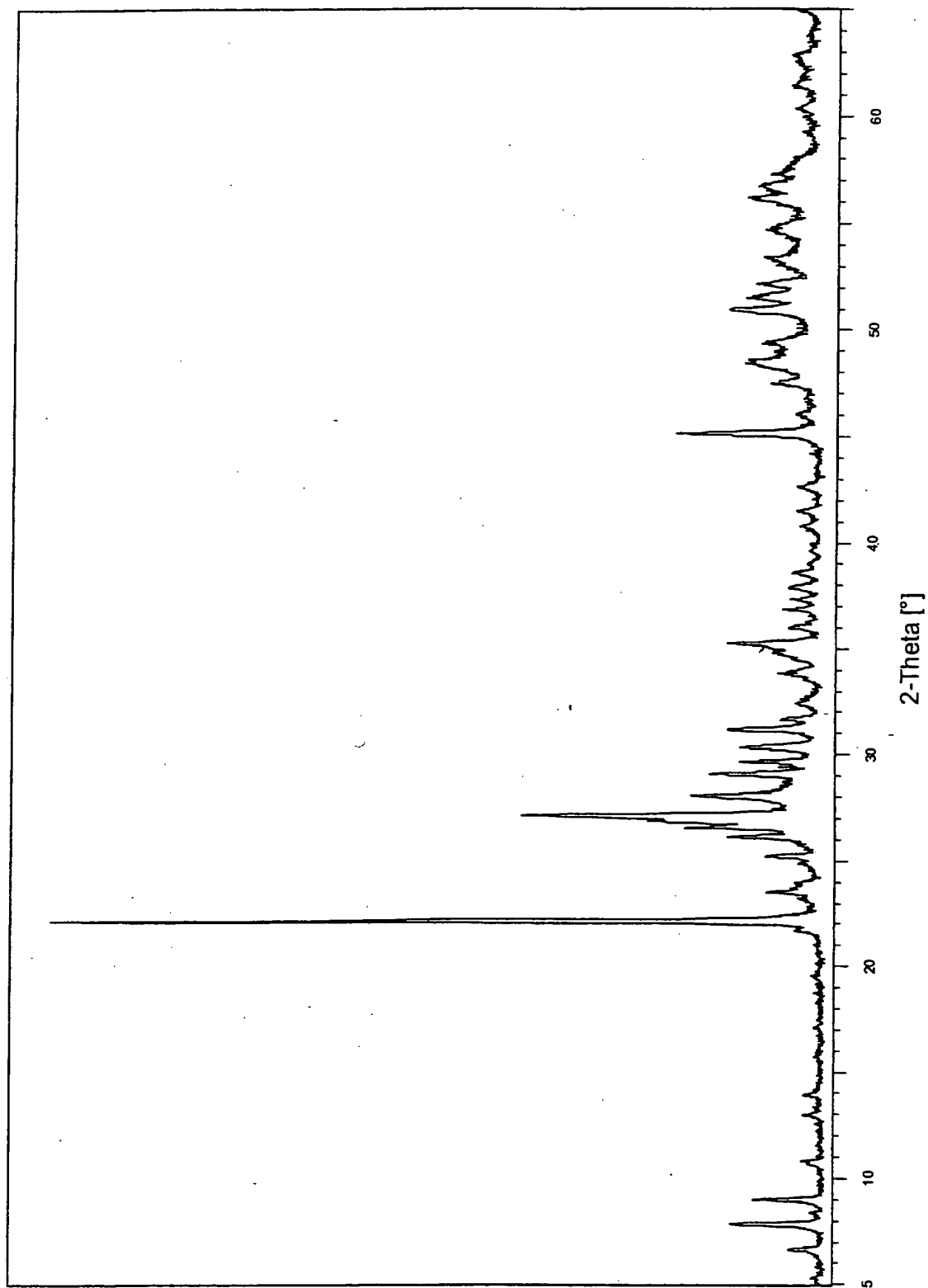


Fig. 10

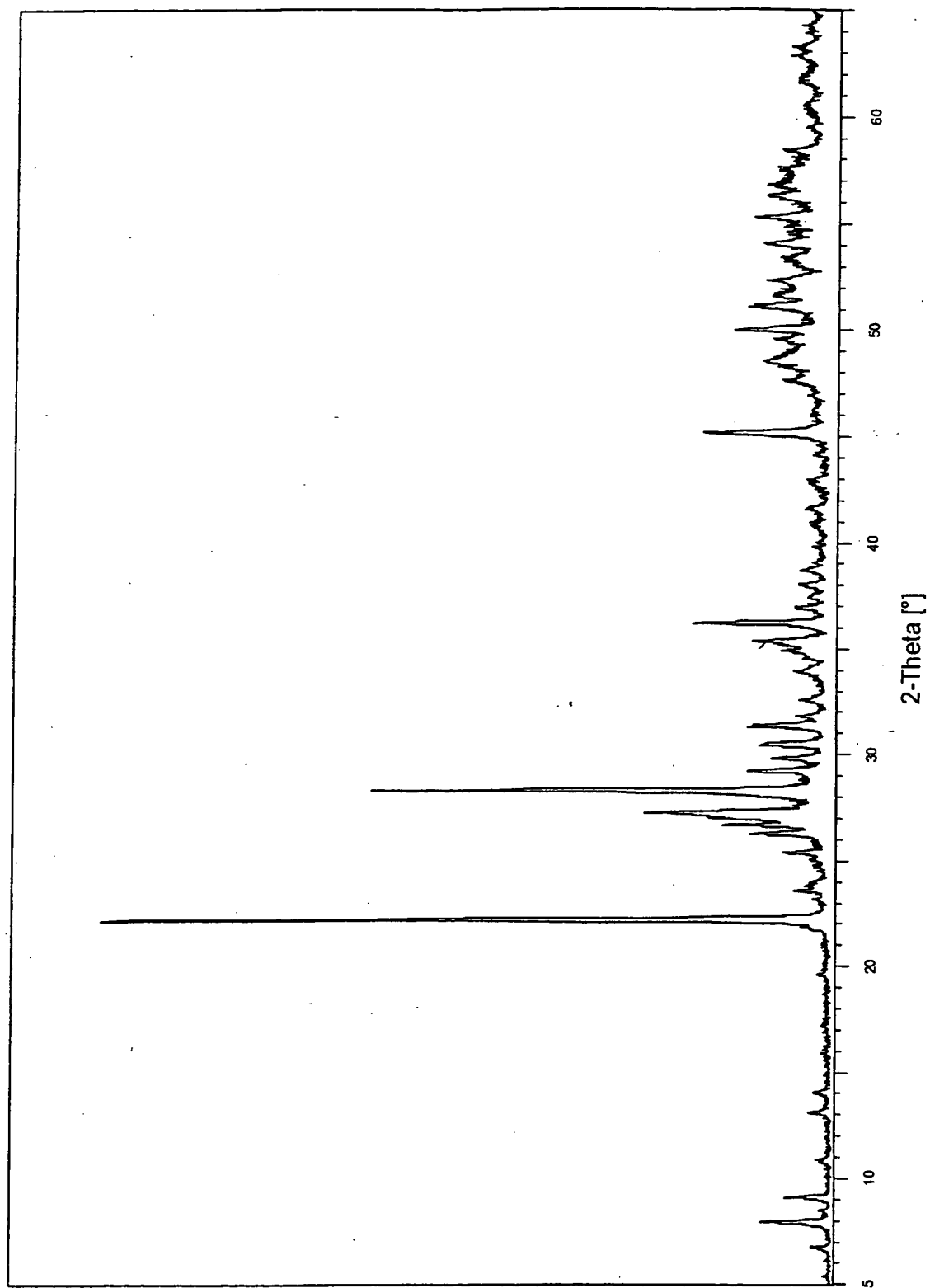


Fig. 11

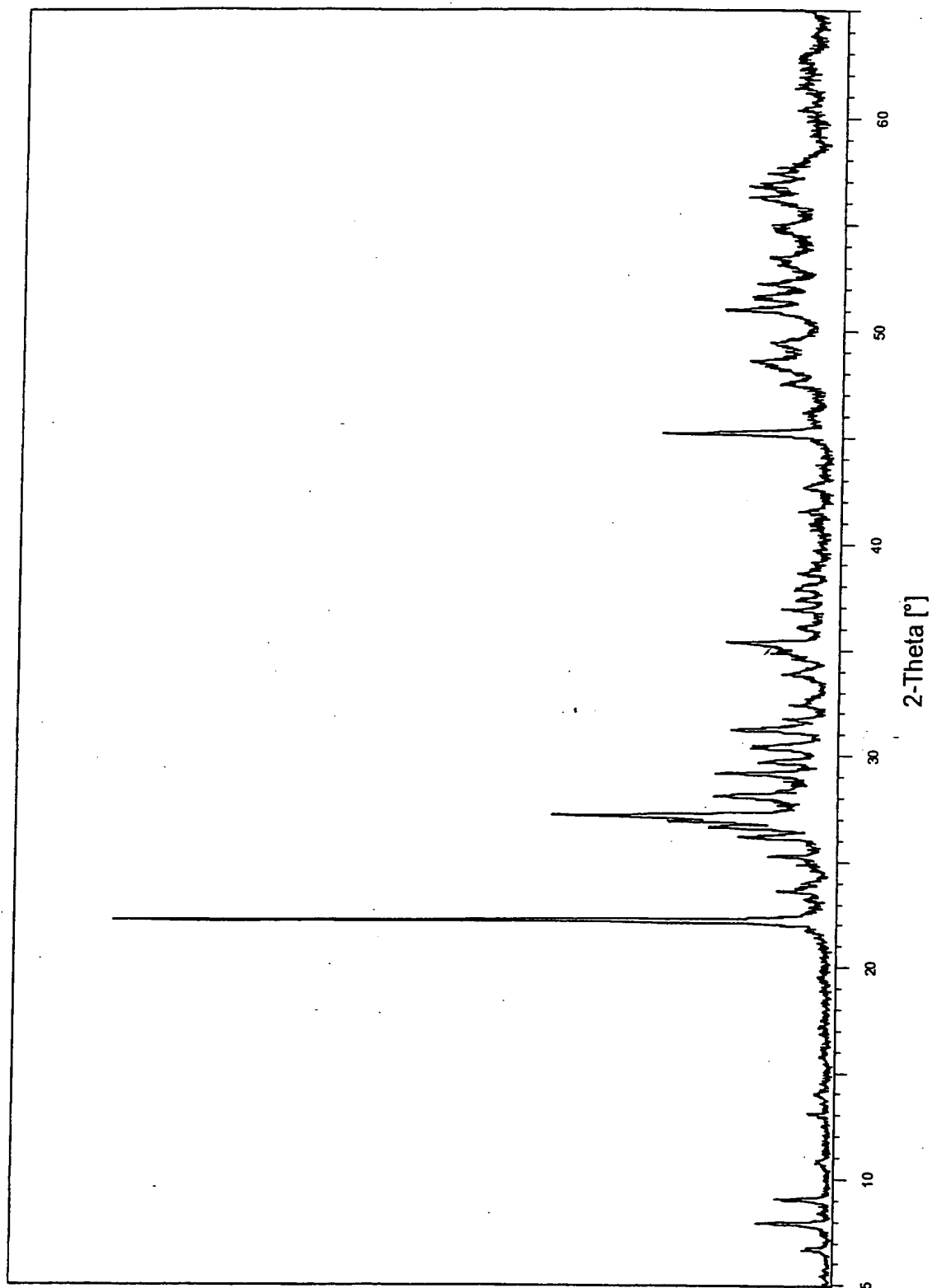


Fig. 12

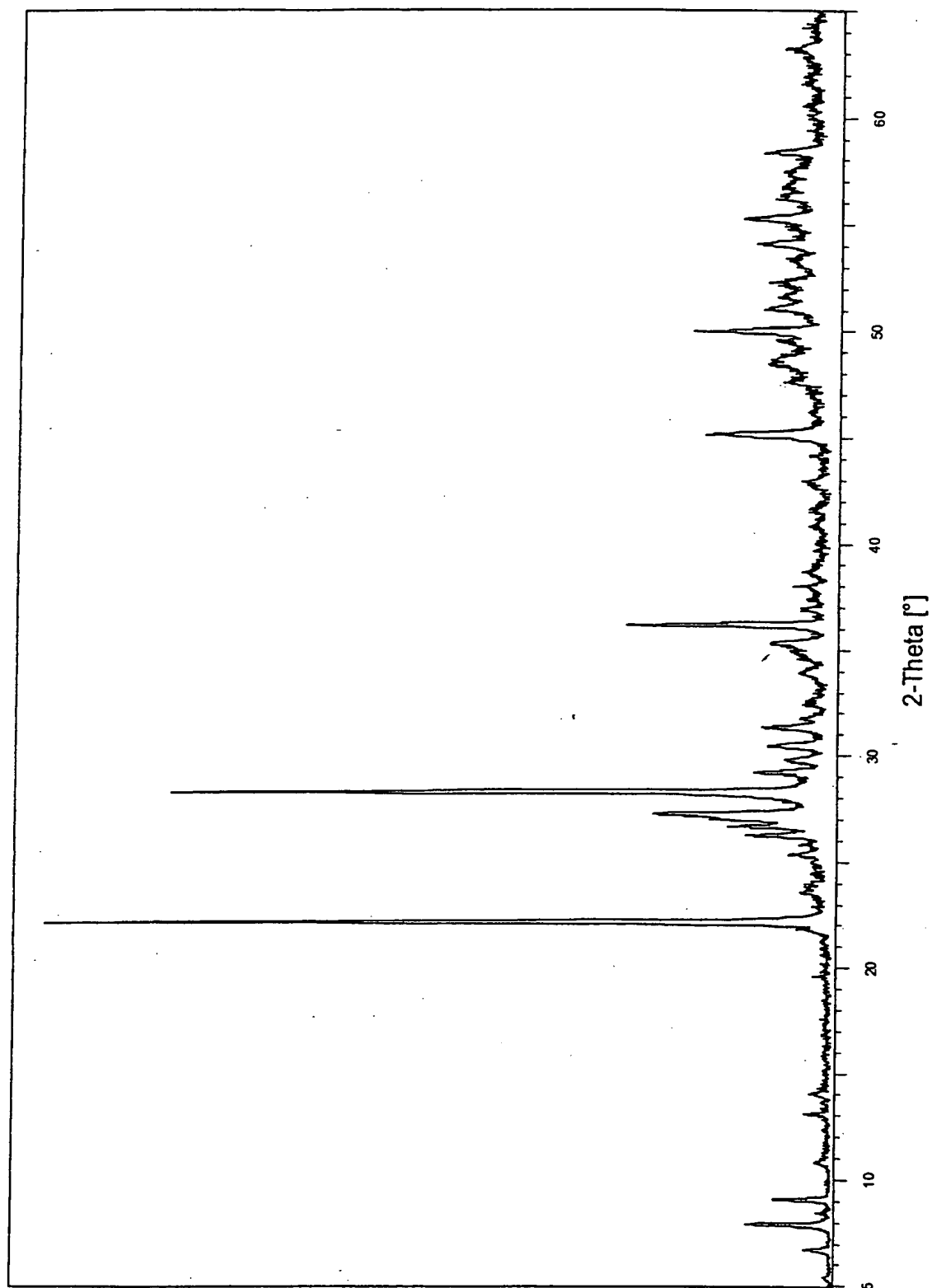


Fig. 13

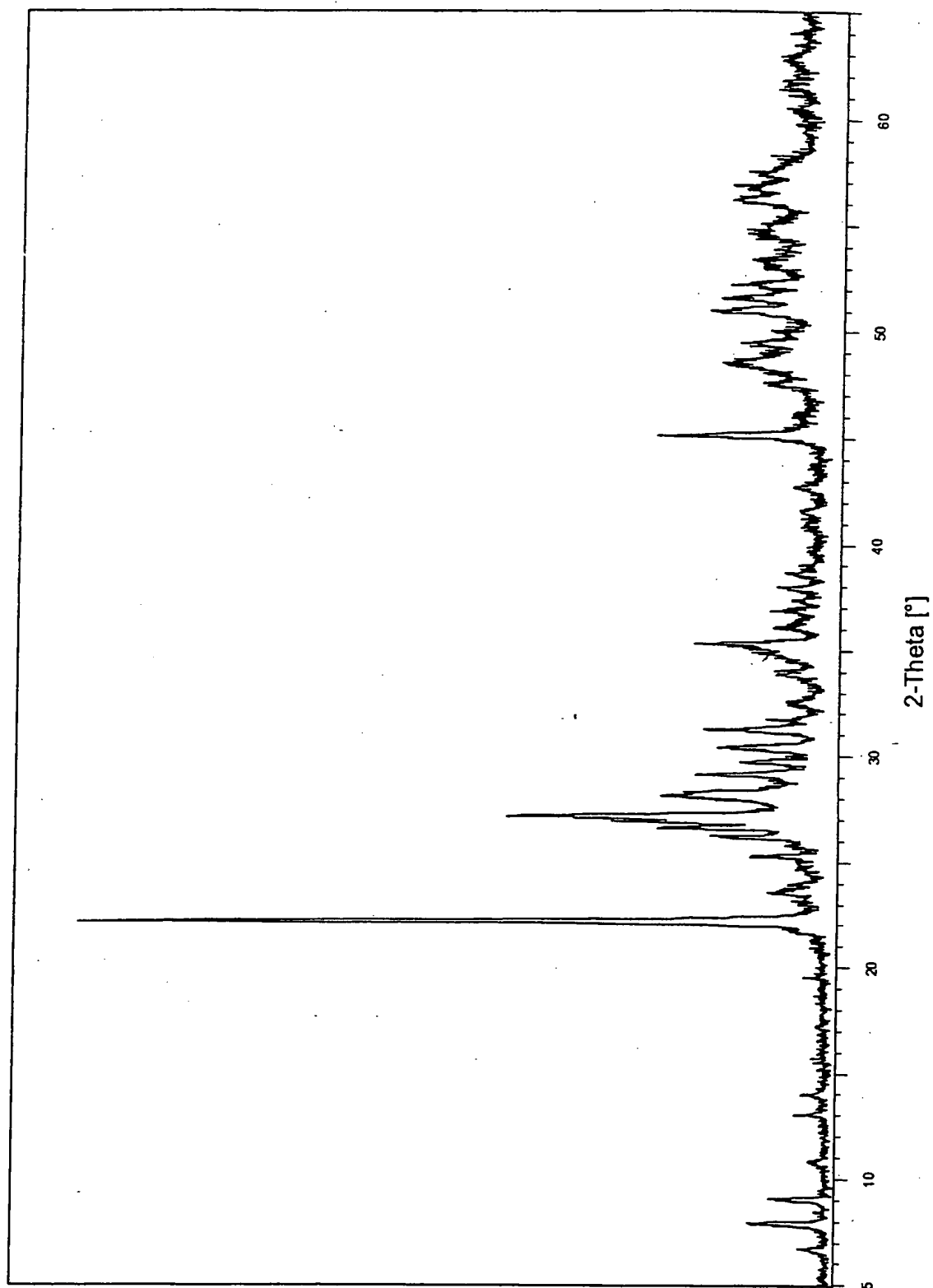


Fig. 14

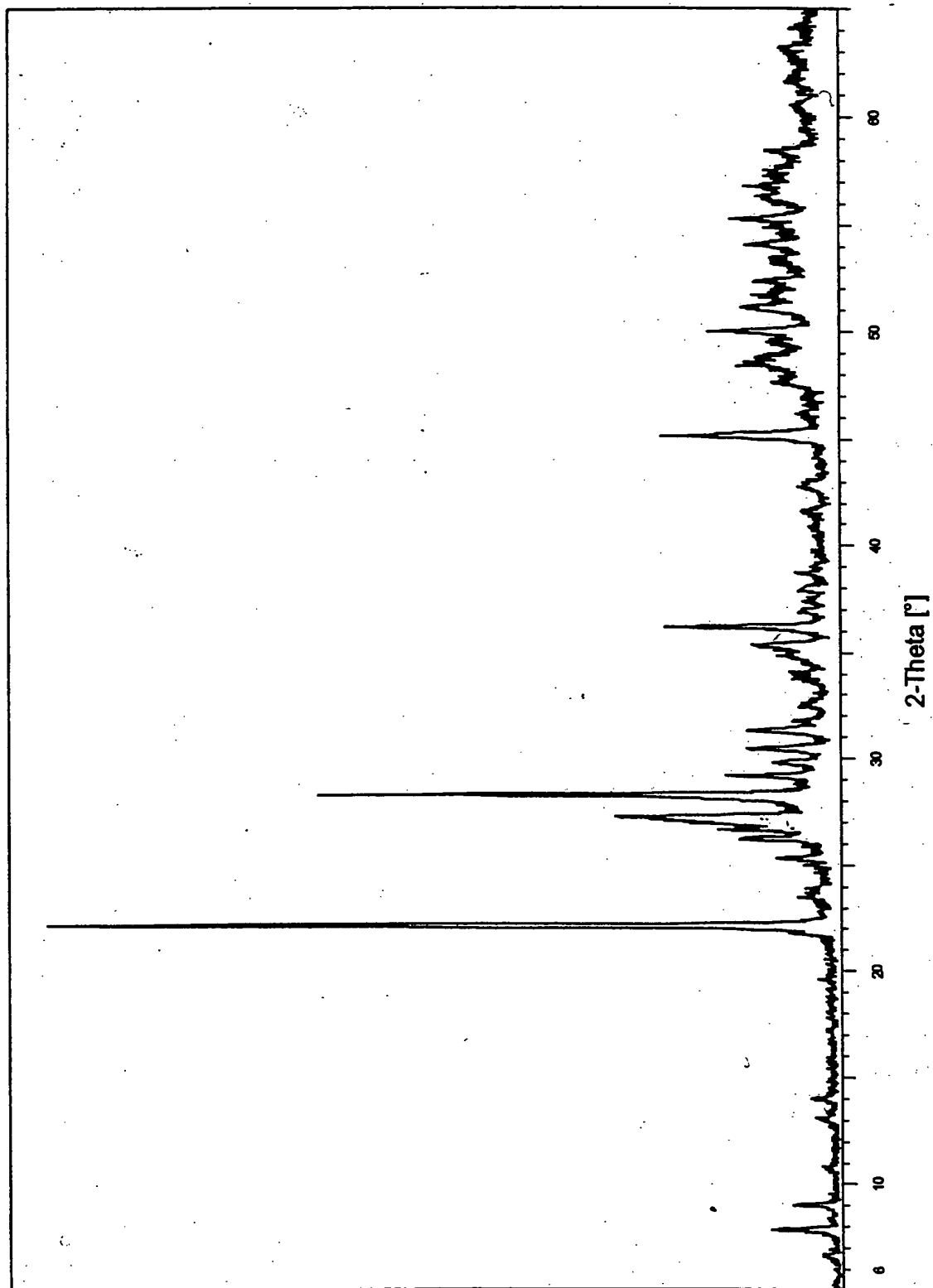


Fig. 15

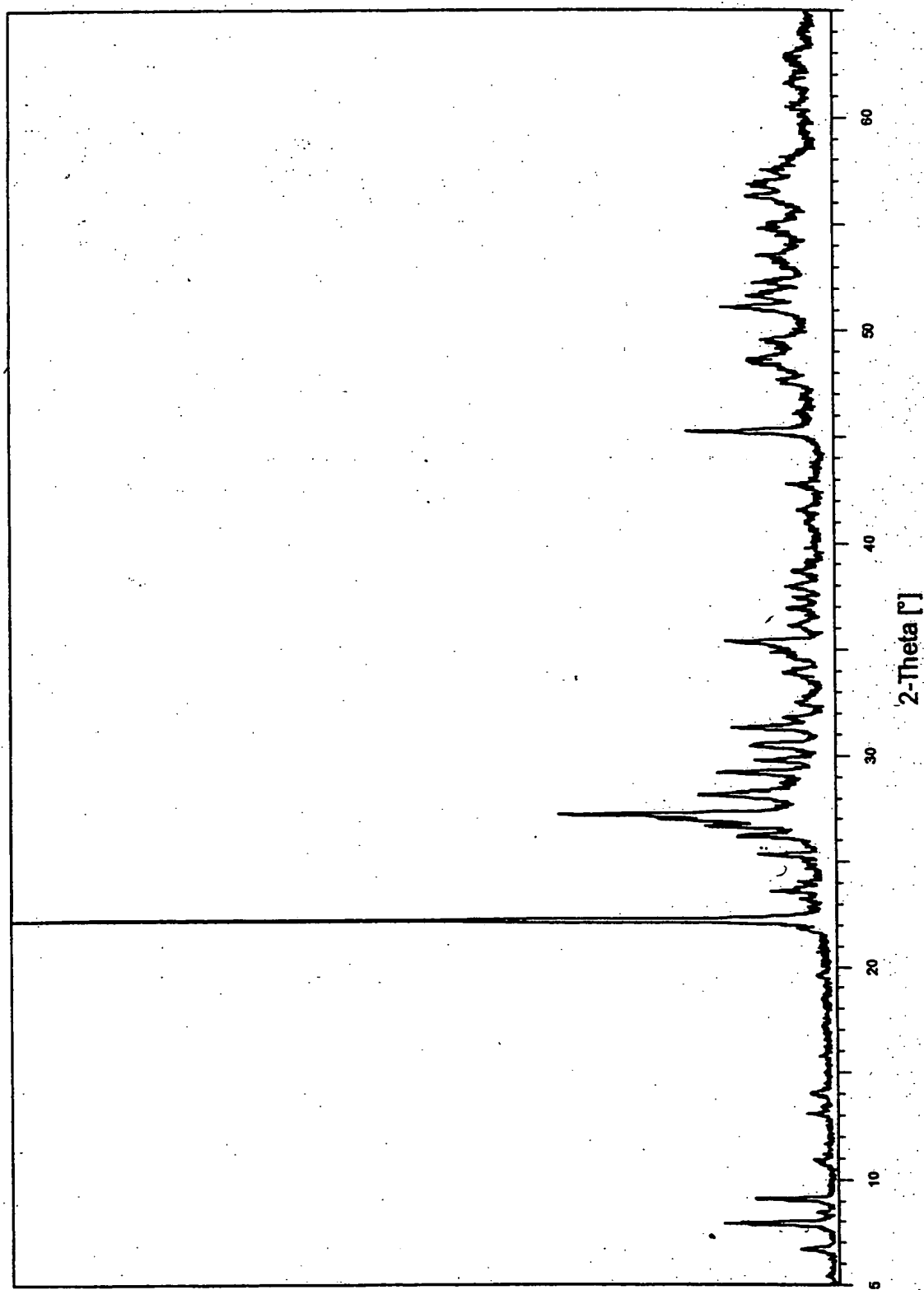


Fig. 16

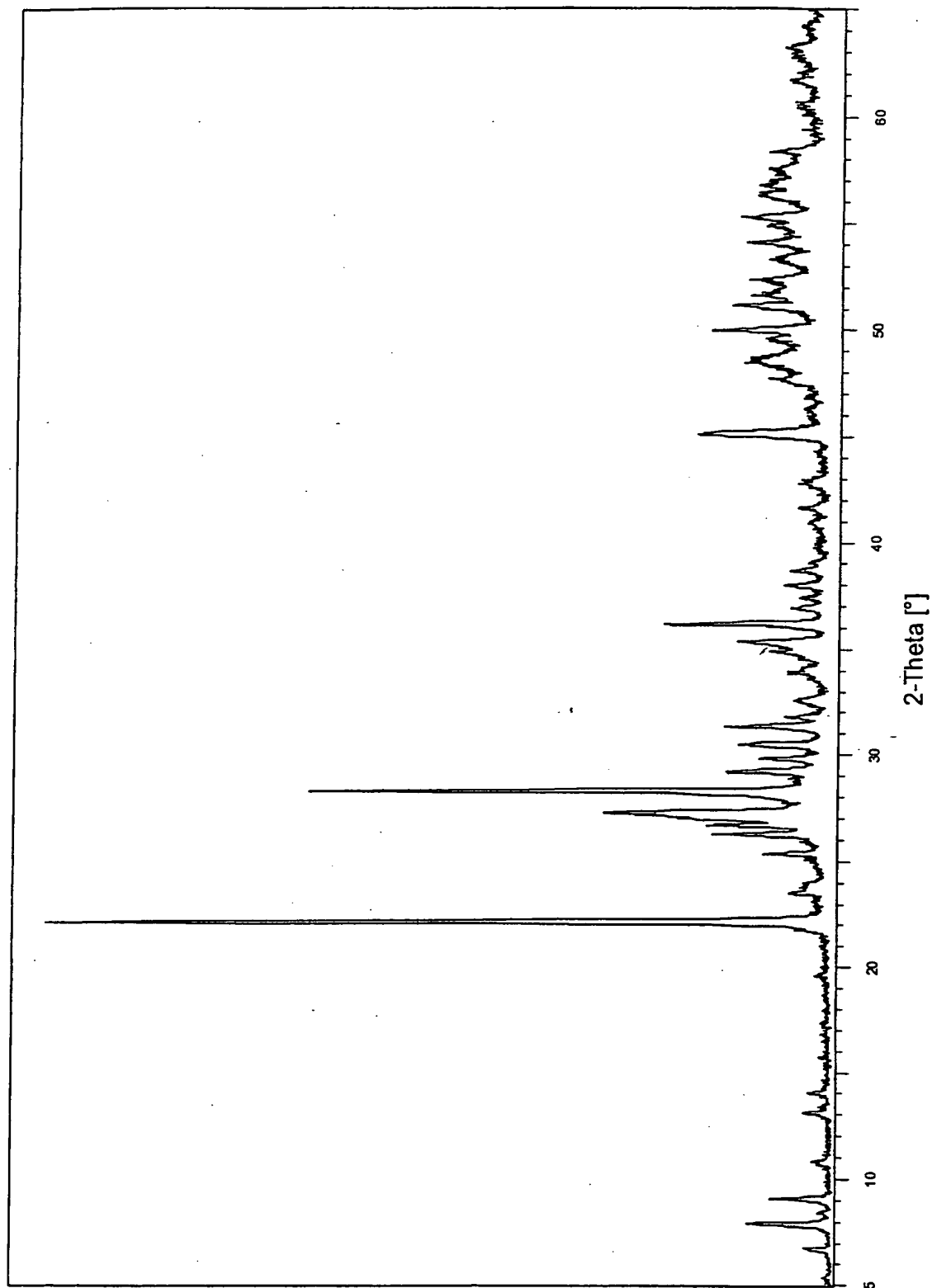


Fig. 17

